

COLOR RESIST MATERIAL

Patent Number: JP6075375
Publication date: 1994-03-18
Inventor(s): MARUMICHI HIROTAKE
Applicant(s): SONY CORP
Requested Patent: ☐ JP6075375
Application Number: JP19920227256 19920826
Priority Number(s):
IPC Classification: G03F7/038; G02B5/20; G03F7/004; G03F7/027
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To provide a color resist material capable of forming a color filter at a lower post baking temp. than conventional temp., extending the range of selection of a stuff dye usable in the color resist material because of the lower post baking temp. and capable of producing a color filter requiring a fine pattern for a solid-state image pickup element.

CONSTITUTION:This color resist material consists of a polymer binder having carboxyl groups, a multifunctional monomer having two or more polymerizable double bonds, a photopolymn. initiator, a stuff dye and a heat curing agent.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-75375

(43)公開日 平成 6年(1994) 3月18日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/038				
G 0 2 B 5/20	1 0 1	7348-2K		
G 0 3 F 7/004	5 0 1			
	5 0 5			
7/027				

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-227256

(22)出願日 平成 4 年(1992) 8月26日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号

(72)発明者 円道 博毅

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号 ソニ
ー株式会社内

(74)代理人 弁理士 山口 邦夫 (外 1 名)

(54)【発明の名称】 カラーレジスト材料

(57)【要約】

【目的】従来より低いポストベーク温度でカラーフィルタが形成でき、従ってカラーレジスト材料に使用できる色素の選択範囲を広げ、且つ固体撮像素子のような微細パターンを要するカラーフィルタを製造し得るカラーレジスト材料を提供する。

【構成】以下に示す要素 (1) ~ (5) : (1) カルボキシル基を有するバインダーポリマー、(2) 重合可能な 2 重結合を 2 つ以上有する多官能モノマー、(3) 光重合開始剤、(4) 色素、(5) 熱硬化剤からなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下に示す要素(1)～(5)：

(1)カルボキシル基または無水カルボン酸の構造を有するバインダーポリマー、(2)重合可能な2重結合を2つ以上有する多官能モノマー、(3)光重合開始剤、(4)色素、(5)熱硬化剤、からなることを特徴とするカラーレジスト材料。

【請求項2】 前記熱硬化剤がエポキシ基を2つ以上有する化合物であることを特徴とする請求項1記載のカラーレジスト材料。

【請求項3】 前記熱硬化剤がメラミン樹脂であることを特徴とする請求項1記載のカラーレジスト材料。

【請求項4】 前記色素が染料であることを特徴とする請求項1記載のカラーレジスト材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、カラーレジスト材料に係り、特に固体撮像素子のように微細パターンを必要とするカラーフィルタの製造に用いられるカラーレジスト材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】感光性樹脂に色素を含有させた、いわゆるカラーレジスト法によってカラー(色)フィルタを形成する際、例えば赤色(R)のカラーレジストの塗布、露光、現像によってレジストパターンを形成し、ポストベークを行ってから次の色、例えば青色(B)等のレジストパターンを形成する。このカラーレジスト法においてパターンを形成した後、ポストベークを行う目的は、現像後のパターンを熱硬化して以後の工程でパターンが変形したり、色素が溶出したりするのを防ぐことにある。

【0003】カラーレジスト材料としては、通常種々の感光性樹脂が使用されるが、感度の点で有利な光重合型のレジストが使用されることが多い。このようなカラーレジスト材料のポストベーク時の硬化反応は、光硬化時に未反応に残ったモノマーの2重結合をさらに重合することが主であるが、このような重合反応を十分に行うためには200℃以上の高温が必要である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】カラーレジスト材料の色素として顔料を用いた場合は、200℃以上の高温処理にも耐えられるが、顔料を用いたカラーレジストは解像度が悪い固体撮像素子のように微細パターンが要求される用途には適さなかった。

【0005】一方、カラーレジスト材料の色素として顔料でなく染料を用いた場合は、固体撮像素子にも十分に適用可能な解像度が得られるが、200℃以上の耐熱性と溶剤に対する十分な溶解性、さらに良好な分光特性の3者を満足する染料を見出すことはほとんど不可能だった。

【0006】そこで、本発明は、従来より低いポストベーク温度でカラーフィルタが形成でき、従って、カラーレジスト材に使用できる色素の選択範囲を広げ、且つ固体撮像素子のような微細パターンを要するカラーフィルタを製造して得るカラーレジスト材料を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題は本発明によれば、以下に示す要素(1)～(5)：

(1)カルボキシル基または無水カルボン酸の構造を有するバインダーポリマー、(2)重合可能な2重結合を2つ以上有する多官能モノマー、(3)光重合開始剤、(4)色素、(5)熱硬化剤、からなることを特徴とするカラーレジスト材料によって解決される。

【0008】

【作用】本発明によれば、バインダーポリマーのカルボキシル基または無水カルボン酸基と熱硬化剤が加熱(ポストベーク)時、架橋構造となり、従来より低温でのカラーフィルタ形成を可能にする。従って、顔料よりも耐熱性の低い染料を色素として使用できるため解像度向上を図ることができる。

【0009】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0010】実施例1

本発明のカラーレジスト材料の第1実施例として、まず下記組成でマゼンタフィルタ形成感光液とした。

【0011】

スチレン/無水マレイン酸共重合体	： 100部 (バインダーポリマー)
ベンチルメチルトリブチルアクリレート	： 100部 (多官能モノマー)
2,4-ジエチルチオキサントロン	： 10部 (光重合開始剤)
p-メチルアニソール安息香酸エチル	： 5部 (光重合促進剤)
Solvent Red 132 (商品名)	： 40部 (マゼンタ色素)
エチレンジアミンジブチルジメチルエーテル	： 20部 (熱硬化剤)
シクロヘキサノン	： 800部 (溶剤)

また、上記組成と同様の組成で、色素のみを変更してイエロー形成感光液及びシアン形成感光液を用意した。

【0012】Solvent Yellow 89 (イエロー色素)

Solvent Blue 38 (シアン色素)

固体撮像素子が形成されたシリコンウエハ上に、上記の如き組成で予め用意されたマゼンタ感光液をスピンコート法により塗布して、100℃の温度で2分間プリベークの後、カラーフィルタを形成する箇所に紫外線を照射してパターン露光を行った。次いで、炭酸ナトリウム水溶液で現像することにより、マゼンタフィルタを形成し

た。その後、ポストベークを行い、該マゼンタフィルタを熱硬化した。このポストベークにはホットプレート2枚を使用し、1段目を150℃：90秒、2段目を180℃：90秒とした。この際、このポストベークの熱処理によるマゼンタフィルタの分光スペクトルの変化は観察されなかった。

【0013】次に同様に、上記の如き組成で予め用意されたイエロー感光液を、スピンコート法により塗布して同様のリソグラフィプロセスを用いてイエローフィルタを形成した。このイエローフィルタ形成工程において、マゼンタ色素の溶出は観察されず良好であった。

【0014】また、現像後のイエローフィルタのポストベークによる分光スペクトルの変化も観察されなかった。

【0015】次に同様に、上記の如き組成で予め用意されたシアン感光液を、スピンコート法により塗布して、同様のリソグラフィプロセスを用いてシアンフィルタを形成した。

【0016】このシアンフィルタ形成工程において、マゼンタ、イエロー色素の溶出は観察されず良好であった。

【0017】また、現像後のシアンフィルタのポストベークによる分光スペクトルの変化も観察されなかった。

【0018】以上の工程により、固体撮像素子上に、マゼンタ、イエロー、シアンの3色からなるカラーフィルタを形成することができた。

【0019】なお、カラーフィルタを保護するために、引き続きオーバーコート層を形成しても良い。さらに、感度向上のために画素毎にマイクロレンズを形成しても良い。また、カラーフィルタの下に平坦化層を設けても良い。

【0020】実施例2

本発明のカラーレジストの第2実施例として、下記組成でマゼンタフィルタ形成感光液とした。

【0021】

CT (商品名、フジハント(株))：40部 (アクリル系光重合型レジスト)

Solvent Red 84 (商品名)：2部 (赤色色素)

シクロヘキサノン：10部 (溶剤)

(ネオペンチルグリコールジメタクリレート)：(熱硬化剤)

CTはバインダーポリマーとしてベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、他に光重合開始剤と多官能モノマー及び溶剤を含有するアクリル系光重合型のレジストである。

【0022】ガラス基板上に上記組成のうち、熱硬化剤のない組成、すなわちアクリル系光重合型レジスト (CT)、色素 (赤色)、溶剤のみの赤色感光液の組成で2000rpmのスピンコート法により塗布し、100℃の温度で2分間ブリベークした後、リソグラフィプロセスを用いてマゼンタフィルタを形成した。その後、1

50℃の温度で2時間ポストベークを行い、赤フィルタ (パターン) を硬化させた。

【0023】上記の組成に熱硬化剤 (ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル) を添加して、スピンコートからポストベークまで同様の工程を経て、赤フィルタ (パターン) を形成した。色素固着率 (色素溶出抑制効果) をアセトンに5分間浸漬前後の吸光度変化で評価した。その結果、熱硬化剤を添加しないもので64%、添加したもので96%と、明らかに熱硬化剤添加による改善があった。

【0024】上記実施例1及び2として説明したカラーレジスト材料は、

(1) カルボキシル基または無水カルボン酸の構造を有するバインダーポリマー

(2) 重合可能な2重結合を2つ以上有する多官能モノマー

(3) 光重合開始剤

(4) 色素 (顔料、染料)

(5) エポキシ基を2つ以上有する化合物 (熱硬化剤) からなるものであり、(1)～(3)の組み合わせでネガレジストが形成される。

【0025】以下、上記(1)～(5)の構成材料で本発明に好ましく使用される材料を以下に示す。

(1) バインダーポリマー

スチレン、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル等の水不溶性のポリマーをあたえるモノマーと(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸等のカルボキシル基または無水カルボン酸の構造を有するモノマーとの共重合体 (該ポリマーによりアルカリ水溶液での現像が可能となる)

(2) 多官能モノマー

エチレングリコールジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の重合可能な2重結合を2つ以上有するモノマー (該モノマーを光重合させることにより露光部を現像液に不溶化させることができる)

(3) 光重合開始剤

ベンジル、ベンゾフェノン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、2,4-ジエチルチオキサントン等の光によりラジカルを発生する化合物 (該開始剤より発生したラジカルが多官能モノマーの重合を開始させる) (4) 色素

前述のように、解像度の点で染料の使用が好ましい。

【0026】油性染料、分散染料、酸性染料、塩基性染料、直接染料、その他種々の染料が使用可能であり、

主として使用する有機溶剤に対する溶解性と分光特性の観点で選択される。

(5) エポキシ基を2つ以上有する化合物

ビスフェノールAジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジエステルの、N、N-ジグリシジルアニリン等

該化合物の添加が本発明の重要な点であり、熱硬化剤として作用する。すなわち、加熱時にバインダーポリマーのカルボキシル基または無水カルボン酸基とエポキシ基が反応して架橋構造となる。

【0027】エポキシ樹脂とよばれている化合物は全てこの部類に属する。このような化合物は一般に多価アルコール、多価フェノール、多価カルボン酸、芳香族アミンとエピクロロヒドリンを反応させることにより得ることができる。

【0028】実施例3

本発明のカラーレジスト材料の第3実施例として、まず下記組成でマゼンタフィルタ形成感光液とした。

【0029】

スチレン/無水カルボン酸共重合体	: 100部 (バインダーポリマー)
ペンタエリスリトールトリアクリレート	: 100部 (多官能モノマー)
2,4-ジエチルチオキサントン	: 10部 (光重合開始剤)
p-ジメチルアミノ安息香酸エチル	: 5部 (光重合促進剤)
Solvent Red 132 (商品名)	: 40部 (マゼンタ色素)
ヘキサメチルメラミン	: 20部 (熱硬化剤)
シクロヘキサノン	: 800部 (溶剤)

また、上記組成と同様の組成で、色素のみを変更してイエロー形成感光液及びシアン形成感光液を用意した。

【0030】Solvent Yellow 89 (イエロー色素)

Solvent Blue 38 (シアン色素)

固体撮像素子が形成されたシリコンウエハ上に、上記の如き組成で予め用意されたマゼンタ感光液をスピンコート法により塗布して、100℃の温度で2分間プリベークの後、カラーフィルタを形成する箇所に紫外線を照射してパターン露光を行った。次いで、炭酸ナトリウム水溶液で現像することにより、マゼンタフィルタを形成した。その後、ポストベークを行い、該マゼンタを熱硬化した。このポストベークにはホットプレート2枚を使用し、1段目を150℃、90秒、2段目を180℃、90秒とした。この際、このポストベークの熱処理によるマゼンタフィルタの分光スペクトルの変化は観察されな

かった。

【0031】次に同様に、上記の如き組成で予め用意されたイエロー感光液を、スピンコート法により塗布して同様のリソグラフィプロセスを用いてイエローフィルタを形成した。このイエローフィルタ形成工程において、マゼンタ色素の溶出は観察されず良好であった。

【0032】また、現像後のイエローフィルタのポストベークによる分光スペクトルの変化も観察されなかった。

【0033】次に同様に、上記の如き組成で予め用意されたシアン感光液を、スピンコート法により塗布して、同様のリソグラフィプロセスを用いてシアンフィルタを形成した。

【0034】このシアンフィルタ形成工程において、マゼンタ、イエロー色素の溶出は観察されず良好であった。

【0035】また、現像後のシアンフィルタのポストベークによる分光スペクトルの変化も観察されなかった。

【0036】以上の工程により、固体撮像素子上に、マゼンタ、イエロー、シアンの3色からなるカラーフィルタを形成することができた。

【0037】なお、カラーフィルタを保護するために、引き続きオーバーコート層を形成しても良い。さらに、感度向上のために画素毎にマイクロレンズを形成しても良い。また、カラーフィルタの下に平坦化層を設けても良い。

【0038】上記実施例3として説明したカラーレジスト材料は、

(1) カルボキシル基または無水カルボン酸の構造を有するバインダーポリマー

(2) 重合可能な2重結合を2つ以上有する多官能モノマー

(3) 光重合開始剤

(4) 色素 (染料)

(5) メラミン樹脂 (熱硬化剤)

からのものであり、(1)～(3)の組み合わせでネガレジストが形成される。

【0039】以下、上記(1)～(5)の構成材料で本発明に好ましく使用される材料、特に(1)～(4)については、実施例1及び2と同一であり、(5)のメラミン樹脂は、以下の通りである。

【0040】メラミン樹脂とは、メラミンをメチロール化 (通常はホルムアルデヒドを使用) し、さらに必要に応じてアルキル化 (アルコールでエーテル化する) して得られる化合物の総称である。メラミン樹脂は本組成物において熱硬化剤として作用する。すなわち、バインダーポリマーのカルボキシル基とメラミン樹脂のメチロール基が加熱時に反応し、架橋構造となる。

【0041】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明によれ

ば、従来より低いポストベーク（熱処理）温度でカラーフィルタを形成することができる。そのため、カラーフィルタ形成のためのカラーレジスト材料の色素の選択範

囲が広がり、固体撮像素子のような微細パターンカラーフィルタを製造することができる。